## JP2002203899 A

# METHOD FOR FORMING COPPER INTERCONNECTION STRUCTURE

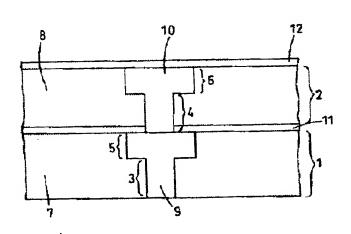
## MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

## Inventor(s):MITSUSHIMA TAKESHI

**Application No.** 2000401793 JP2000401793 JP, Filed 20001228,A1 Published 20020719**Published** 20020719

**Abstract:** PROBLEM TO BE SOLVED: To improve an adhesion of an inorganic barrier film composed of SiC or hydrogenated SiC to an copper surface and an adhesion of an insulation film composed of SiO2, fluorinated SiO2 or SiOC to the inorganic barrier film in a copper interconnection structure.

SOLUTION: The adhesion of the insulation film is improved by including the steps of exposing a copper layer 5 in the interconnection of a semiconductor structure to reducing plasma and plasma containing carbon and exposing the inorganic barrier film 11 to plasma containing oxygen prior to forming the inorganic barrier film 11 on the copper layer 5 having the copper in the copper interconnection structure.



下無相互振聴レベル

2 上部相互接接レベル

3.4 パイア語域

5,6 金属程序允许配器模填

7. B 総縁度

33 OF 8

11.12 男後/リア座

## (19)日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-203899 (P2002-203899A)

(43)公開日 平成14年7月19日(2002.7.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>		識別記号	FI		テーマコート*(参考)	
H01L			H01L	21/28	Α	4M104
11012	21/28			21/31	. <b>C</b>	5 F O 3 3
	21/31			21/90	Α	5 F 0 4 5
	21/3205			21/88	M	

審査請求 未請求 請求項の数24 OL (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2000-401793(P2000-401793)

平成12年12月28日(2000.12.28)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府鬥真市大字門真1006番地

(72) 発明者 光嶋 猛

大阪府高槻市幸町1番1号 松下電子工業

株式会社内

(74)代理人 100076174

弁理士 宮井 暎夫

最終頁に続く

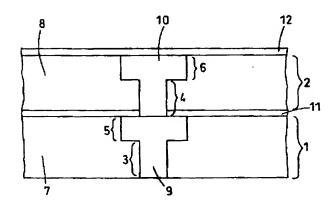
## (54)【発明の名称】 銅相互接続構造の形成方法

#### (57)【要約】

(22)出願日

【課題】 銅相互接続構造の銅表面に対するSiCまたは水素化SiCからなる無機バリア膜の接着性および無機バリア膜に対する $SiO_2$ , フッ化 $SiO_2$ , またはSiOCからなる絶縁膜の接着性を改良する。

【解決手段】 銅相互接続構造の銅の層 5 上に無機バリア膜 1 1 を形成する前に、相互接続半導体構造内の銅の層 5 を還元プラズマと炭素含有のプラズマに暴露する工程と無機バリア膜 1 1 を酸素含有プラズマに暴露する工程を含むことにより、絶縁膜の接着性を改良する。



下部相互接続レベル
 上部相互接続レベル
 4 バイア領域
 6 金属線または配線領域
 7 8 絶縁展
 9 10 虧
 11 12 無機パリア原

## 【特許請求の範囲】

•

【請求項1】 銅の層を有する銅相互接続構造を還元プラズマに暴露する工程と、

前記還元プラズマに暴露された前記銅相互接続構造を炭 素含有プラズマに暴露する工程と、

前記還元プラズマと前記炭素含有プラズマとに暴露され た前記銅相互接続構造上に無機バリア膜を形成する工程 とを含む銅相互接続構造の形成方法。

【請求項2】 銅相互接続構造上に形成される無機バリア膜の接着性が増大するように、前記銅相互接続構造を 還元プラズマと炭素含有プラズマとにそれぞれ暴露する 工程の条件を決定することを特徴とする請求項2記載の 銅相互接続構造の形成方法。

【請求項3】 銅の層を有する銅相互接続構造を還元プラズマに暴露する工程と、

前記還元プラズマに暴露された前記銅相互接続構造を炭 素含有プラズマに暴露する工程と、

前記還元プラズマと前記炭素含有プラズマとに暴露された前記銅相互接続構造上に無機バリア膜を形成する工程と、

前記無機バリア膜を酸素含有プラズマに暴露する工程 と、

前記酸素含有プラズマに暴露された前記無機バリア膜上 に絶縁膜を形成する工程とを含む銅相互接続構造の形成 方法。

【請求項4】 銅相互接続構造上に形成される無機バリア膜の接着性が増大するように、前記銅相互接続構造を還元プラズマと炭素含有プラズマとにそれぞれ暴露する工程の条件を決定し、前記無機バリア膜上に形成される絶縁膜の密着性が増大するように、前記無機バリア膜を酸素含有プラズマに暴露する工程の条件を決定することを特徴とする請求項3記載の銅相互接続構造の形成方法。

【請求項5】 還元プラズマは、 $H_2$ ,  $N_2$ ,  $NH_3$ , 希ガス, およびそれらの混合物からなる群から選ばれたいずれかの非酸化プラズマであることを特徴とする請求項1または3記載の銅相互接続構造の形成方法。

【請求項6】 炭素含有プラズマは、 $CH_4$ ,  $C_2H_6$ 等 の炭化水素 , 希ガス, およびそれらの混合物からなる 群から選ばれたいずれかのプラズマであることを特徴とする請求項1または3記載の銅相互接続構造の形成方 法。

【請求項7】 還元プラズマに暴露する工程を、約1~約3600秒の期間、約20℃~約600℃の温度の条件で行うことを特徴とする請求項1または3記載の銅相互接続構造の形成方法。

【請求項8】 還元プラズマに暴露する工程を、約5~約30秒の期間、約360℃~約450℃の温度の条件で行うことを特徴とする請求項1または3記載の銅相互接続構造の形成方法。

【請求項9】 還元プラズマに暴露する工程を、約133mPa〜約2660Paの圧力、約50W〜約10,000Wの電力、および約1ml/min〜約10,00ml/minのガス流量の条件で行うことを特徴とする請求項1または3記載の銅相互接続構造の形成方法。

【請求項10】 還元プラズマに暴露する工程を、約266Pa~約1064Paの圧力,約150W~約400Wの電力、約100ml/min~約2000ml/minのガス流量の条件で、プラズマ励起化学気相成長法により行うことを特徴とする請求項1または3記載の銅相互接続構造の形成方法。

【請求項11】 炭素含有プラズマに暴露する工程を、約1~約3600秒の期間、約20℃~約600℃の温度の条件で行うことを特徴とする請求項1または3記載の銅相互接続構造の形成方法。

【請求項12】 炭素含有プラズマに暴露する工程を、 約5~約30秒の期間、約360℃~約450℃の温度 の条件で行うことを特徴とする請求項1または3記載の 銅相互接続構造の形成方法。

【請求項13】 炭素含有プラズマに暴露する工程を、約133mPa~約2660Paの圧力、約50W~約10,000Wの電力、および約1ml/min~約10,000ml/minのガス流量の条件で行うことを特徴とする請求項1または3記載の銅相互接続構造の形成方法。

【請求項14】 炭素含有プラズマに暴露する工程を、約266Pa〜約1064Paの圧力,約150W〜約400Wの電力、約100ml/min〜約2000ml/minのガス流量の条件で、プラズマ励起化学気相成長法により行うことを特徴とする請求項1または3記載の銅相互接続構造の形成方法。

【請求項15】 無機バリア膜は、SiCまたは水素化 SiCからなることを特徴とする請求項1または3記載 の銅相互接続構造の形成方法。

【請求項16】 無機バリア膜を、化学気相成長法、低 圧化学気相成長法、プラズマ励起化学気相成長法および 高密度プラズマ化学気相成長法からなる群から選ばれた いずれかの付着処理法を用いて、炭素含有プラズマに暴 露後大気雰囲気に暴露することなく形成することを特徴 とする請求項1または3記載の銅相互接続構造の形成方 生

【請求項17】 酸素含有プラズマは、 $O_2$ ,  $CO_2$ , CO,  $N_2O$ , 希ガス,およびそれらの混合物からなる群から選ばれたいずれかの酸化プラズマであることを特徴とする請求項3記載の銅相互接続構造の形成方法。

【請求項18】 酸素含有プラズマに暴露する工程を、約1秒~約3600秒の期間、約20℃~約600℃の温度の条件で行うことを特徴とする請求項3記載の銅相互接続構造の形成方法。

【請求項19】 酸素含有プラズマに暴露する工程を、約5秒~約30秒の期間、約360℃~約450℃の温度で行うことを特徴とする請求項3記載の銅相互接続構造の形成方法。

【請求項20】 酸素含有プラズマに暴露する工程を、約133mPa~約2660Paの圧力、約50W~約10,000Wの電力、および約1ml/min~約10,000ml/minのガス流量の条件で行うことを特徴とする請求項3記載の銅相互接続構造の形成方法。

【請求項21】 酸素含有プラズマに暴露する工程を、約266Pa~約1064Paの圧力、約150W~約400Wの電力、約100ml/min~約2000ml/minのガス流量で、プラズマ励起化学気相成長法により行うことを特徴とする請求項3記載の銅相互接続構造の形成方法。

【請求項22】 無機バリア膜上に形成する絶縁膜は、 $SiO_2$ , フッ化 $SiO_2$  またはSiOCであることを特徴とする請求項3記載の銅相互接続構造の形成方法。

【請求項23】 無機バリア膜上に形成する絶縁膜を、化学気相成長法、低圧化学気相成長法、プラズマ励起化学気相成長法、および高密度プラズマ化学気相成長法からなる群から選ばれたいずれかの付着処理法を用いて、酸素含有プラズマに暴露後大気雰囲気に暴露することなく形成することを特徴とする請求項3記載の銅相互接続構造の形成方法。

【請求項24】 銅の層は、トレンチの内部に形成されることを特徴とする請求項1または3記載の銅相互接続構造の形成方法。

### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】この発明は、銅相互接続半導体構造に関し、特に、このような銅相互接続構造の銅線または銅バイアに対するSiCまたは水素化SiCからなる無機バリア膜の接着性および無機バリア膜に対する $SiO_2$ , フッ化 $SiO_2$  またはSiOCからなる絶縁膜の接着性を改良する銅相互接続構造の形成方法に関するものである。

【0002】『相互接続構造』という用語は、この明細書の中では広い意味で、銅相互接続メタラジ (metalurgy) を有するあらゆる半導体構造を含むものとして使用される。

【0003】したがって、この発明は、ダマシン構造 (シングルおよびデュアル),メモリセル・キャパシ タ,および論理,メモリ,入力/出力応用のための他の 配線応用における使用に応用できるものである。

#### [0004]

【従来の技術】半導体装置の製造においては、アルミニウムおよびアルミニウム合金が、従来の相互接続メタラジとして用いられてきた。アルミニウムをベースとするメタラジは、過去長年にわたり金属の相互接続として使

用される選択材料である。ところが現在、アルミニウムが、半導体デバイスの回路密度および回路スピードの増大に伴い必要とされる要求に合致するかどうかという問題が存在する。

【0005】これらの問題のために、アルミニウム以外の材料が、アルミニウムをベースとするメタラジに対し可能な代替物として検討されてきた。アルミニウム・メタラジに対し可能な代替物として現在考えられている非常に有利な材料の1つが銅である。これは、銅が、アルミニウムに比べて、エレクトロマイグレーション障害に対してさらに低い感受性と、低い抵抗率とを示すためである。

【0006】上記した利点にもかかわらず、銅は、以降の処理工程の際に、周囲の誘電体材料の中へ容易に拡散するという問題を有する。

【0007】銅の拡散を避けるためには、銅相互接続部は、多くの場合、保護バリア層でキャップされる。キャップする方法の1つは、銅相互接続部の側壁および底部に沿って、タンタルまたはチタン、あるいはそれらの合金よりなる導電性バリア層を設けることである。

【0008】また、銅相互接続部の上面をキャップするためには、例えば窒化シリコン( $Si_3N_4$ )が用いられる。この場合、銅の付着後に低温処理する必要があるために、窒化シリコン層は、450  $\mathbb{C}$ 以下の温度で付着される。したがって、窒化シリコンの付着は、例えば、プラズマ励起化学気相成長法(PECVD)または高密度プラズマ化学気相成長法(HDPCVD)を用いて行われる。これらの方法では、窒化シリコン層の付着温度は一般的に約200  $\mathbb{C}$   $\mathbb{C}$ 

【0009】PECVD法およびHDPCVD法の窒化シリコンは、半導体デバイス製造において、多くの他の応用に用いられてきた。しかし、銅相互接続部に窒化シリコンキャップ(保護膜)を用いる場合、通常のPECVD処理またはHDPCVD処理による窒化シリコンは、信頼性に問題を生じる。

【0010】特に、通常のPECVD処理またはHDPCVD処理を用いて付着された窒化シリコン膜は、一般的に銅表面に対し劣った接着性を示す。例えば、特に、以降の誘電体の付着、メタライゼーション、および化学機械研磨の際に、ある部分の窒化膜は、剥離し、パターニングされた銅配線の上にブリスタ(blister)を形成する。

【0011】銅メタラジの上に窒化シリコン膜が付着された後に、一般的に絶縁層が窒化シリコン膜の上に付着される。しかし、窒化膜の上への絶縁層の付着は、応力を生じ、この応力は、窒化シリコン膜を、銅表面から剥離させる。この剥離は、金属間誘電体のリフト、銅線のリフト、およびキャップされていない銅線からの銅拡散を含むいくつかの破壊的障害メカニズムを生じる。このような結果は、デュアル・ダマシン処理において、一般

的に見られる。デュアル・ダマシン処理では、窒化シリコンRIE停止層の剥離が、一般的に、銅の化学機械研磨 (CMP) の際に生じる。

【0012】従来技術の銅に対する窒化物の接着性は、 銅をシリコンと反応させることによって、銅表面をシリ サイド化することを必要とする。この従来技術の方法 は、2つの欠点を有する。すなわち、銅と反応し、銅の 中に拡散するシリコンのために銅のシート抵抗が増大す ること、および不完全なまたは部分的な銅シリサイドの 形成のために銅に対する窒化物の接着性に限界があると いうことである。

【0013】一方、半導体デバイスの回路密度および回路スピードの増大に伴い必要とされる要求を満足させるために、配線材料の低抵抗化と同様に配線間容量低減のために誘電体の低誘電率化が重要課題である。そのため、フッ化 $SiO_2$ またはSiOCといった、誘電率が $3.9\sim2.5程度の低誘電率の絶縁膜材料が配線間の誘電体として適用、もしくは適用が検討されている。$ 

【0014】しかし、窒化シリコン膜は誘電率が7程度と酸化膜と比較して高いため、低誘電率膜と窒化シリコン膜を積層した誘電体の実効的な誘電率が高くなるという課題を有している。

【0015】そこで、窒化シリコン膜にかわるバリア膜として誘電率が5以下のSiC,または水素化SiC膜の検討がされている。ところが、上記窒化シリコン膜と同様に銅表面に対し劣った接着性を示す。例えば、特に、以降の誘電体の付着,メタライゼーション,および化学機械研磨の際に、ある部分のSiC,または水素化SiC膜は、剥離し、パターニングされた銅配線の上にブリスタ(blister)を形成する。

【0016】従来技術の銅相互接続構造についての上述 した欠点のために、相互接続半導体構造に存在する銅表 面に対する無機バリア膜の接着性を増大する新しい方法 を開発する必要性が依然として存在する。

【0017】上記のような問題を解決することを目的としたものとして、特開2000-200832号公報に開示されているものがある。

【0018】以下、この公報に開示された銅相互接続構 造の形成方法について説明する。

【0019】相互接続半導体構造に存在する銅表面上の付着無機バリア膜の接着性を改良する方法を、図4を参照して詳細に説明する。

【0020】図4は、デュアル・ダマシン構造の従来例を示す。特に、このデュアル・ダマシン構造は、下部相互接続レベル21および上部相互接続レベル22を有している。下部相互接続レベル21および上部相互接続レベル22は、バイア領域23,24、および金属線または配線領域25,26を有している。下部相互接続レベル21は、開口またはトレンチ(銅29で充填されている)を有する絶縁膜27を有している。下部相互接続レ

ベル21の上部には、上部相互接続レベル22があり、この上部相互接続レベル22は、下部相互接続レベル2 1の銅配線につながるトレンチ領域を持つ絶縁膜28を有している。上部相互接続レベル22のトレンチ領域は、銅30で充填されている。各相互接続レベル21,2の上面には、RIE停止層、保護バリア膜またはそれら両方として役立つ無機バリア膜31,32が設けられている。

【0021】図4に示されるデュアル・ダマシン構造は、無機バリア膜31,32を形成する前に、相互接続構造に以下に詳しく説明される方法を適用することを除いて、当業者に周知の典型的なダマシン処理工程を用いて作製される。

【0022】絶縁膜27,28は、同一または異なる、絶縁性の材料とすることができる。適切な絶縁膜は、SiO2,フッ化SiO2,SiOCからなる絶縁膜、および他の同様な絶縁化合物を含むが、これらに限られるものではない。無機バリア膜31,32は、バイアのためのRIE停止層として役立ち、あるいは構造の最外層として存在するときには、保護バリア層として役立つ無機材料である。無機バリア膜31,32のための適切な材料は、SiCおよび水素化SiCを含むが、これらに限られるものではない。また、選択的なRIE停止層を、金属線または配線領域25,26とバイア領域23,24との間に挿入することもできる(この例では、図示されていない)。

【0023】無機バリア膜31,32は、通常の気相成長方法を用いて形成される。通常の気相成長方法は、化学気相成長法,低圧化学気相成長法,高圧化学気相成長法,高密度プラズマ化学気相成長法,プラズマ励起化学気相成長法,および他の同様の気相成長法を含むが、これらに限られるものではない。これらの付着方法のうち、プラズマ励起化学気相成長法(PECVD)および高密度プラズマ化学気相成長法(HDPCVD)は、無機バリア膜を付着する好適な方法である。

【0024】ここで、図面に示されるデュアル・ダマシン構造の製造方法上の特徴について説明する。その特徴とは、無機バリア膜31、32を付着する前に、銅相互接続構造を、以下に定義される条件下で還元プラズマに暴露することである。

【0025】特に、この従来例において用いられる還元プラズマは、非酸化の、すなわち酸素原子を含まないプラズマ雰囲気である。この従来例において用いられる適切な還元プラズマは、 $H_2$  ,  $N_2$  ,  $NH_3$  , および希ガスを含むが、これらに限られるものではない。また、 $N_2$  および $H_2$  のような、これらの還元プラズマの2 種以上の組み合わせも、用いることができる。これらの還元プラズマのうち、 $H_2$ および $NH_3$ は、この発明においては非常に好適である。

【0026】上記の還元プラズマ暴露工程は、プラズマ

ガスを発生できる通常のプラズマ付着装置で行われる。特に、この暴露工程は、約1秒~約3600秒の期間,約20℃~約600℃の温度で行われる。また、3600 0秒より長い暴露時間であってもよい。さらに好ましくは、この発明の暴露工程は、約5秒~約30秒の期間,約360℃~約400℃の温度で行われる。好ましくは、銅相互接続構造の加熱は、還元プラズマの存在下で行われる。上記の各温度は、銅相互接続構造の表面温度のことであり、以下の説明でも同じ意味である。

【0027】さらに、この暴露工程は、約133mPa (約1mTorr) ~約2660Pa (約20Tor r) の圧力、約50W~約10,000Wの電力、およ び約1ml/min (sccm) ~約10,000ml /min (sccm) のガス流量で行われる。厳密な条 件は、無機バリア膜の形成に用いられる付着処理の種類 による。

【0028】例えば、高密度プラズマ化学気相成長法 (HDPCVD) が使用される場合、この発明の暴露工程は、約399mPa (約3mTorr) ~約798mPa (約6mTorr) の圧力、約1500W~約3000Wの電力、および約10ml/min (sccm) ~約50ml/min (sccm) のガス流量で行われる。

【0029】一方、プラズマ励起化学気相成長法(PECVD)が用いられるとき、この発明の暴露工程は、約266Pa(約2Torr)~約1064Pa(約8Torr)の圧力、約150W~約400Wの電力、および約100ml/min(sccm)~約2000ml/min(sccm)のガス流量で行われる。

【0030】なお、上記の圧力、電力およびガス流量は、暴露工程を行う反応室の反応圧力、電力、反応ガス流量のことであり、以下の説明でも同じ意味である。

【0031】暴露工程直後に、真空状態を中断することなく、無機バリア膜が、前述した付着方法のいずれかを用いて銅の上に形成される。この方法、特に、還元プラズマ暴露工程は、無機バリア膜が、今までに従来技術で得られたよりも抵抗を増加させることなく、銅配線または銅バイアに対する改良された接着性を有する銅相互接続構造を与える。

#### [0032]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記公 報記載の従来例の方法では、銅配線または銅バイアに対 する無機バリア膜の接着性が十分とはいえなかった。

【0033】また、無機バリア膜とその上に形成される 絶縁膜との接着性について、全く考慮されていなかっ た。

【0034】したがって、本発明の目的は、銅相互接続構造の銅表面に対する無機バリア膜の接着性をさらに改善させることができる銅相互接続構造の形成方法を提供することである。

【0035】本発明の他の目的は、無機バリア膜に対して、その上に形成される絶縁膜の接着性を改善させることができる銅相互接続構造の形成方法を提供することである。

【0036】本発明の他の目的は、相互接続構造の銅表面に対するSiCまたは水素化SiCからなる無機バリア膜の接着性、および無機バリア膜に対する $SiO_2$ ,フッ化 $SiO_2$ ,SiOCからなる絶縁膜の接着性を改善することができる銅相互接続構造の形成方法を提供することである。

【0037】本発明の他の目的は、以降の相互接続処理工程の際に、付着無機バリア膜が、相互接続構造の銅表面から剥離しない銅相互接続構造の形成方法を提供することである。

【0038】さらに、本発明の他の目的は、銅配線または銅バイアに対するSiCエッチング停止層の接着性を改良する、デュアル・ダマシン処理に用いることのできる銅相互接続構造の形成方法を提供することである。

## [0039]

【課題を解決するための手段】この発明においては、銅相互接続構造上に無機バリア膜を形成する前に、相互接続半導体構造内の銅の層を還元プラズマに暴露し、その後炭素含有プラズマに暴露する工程と、無機バリア膜の上に絶縁膜を形成する前に、無機バリア膜を酸素含有プラズマに暴露する工程を含む方法を用いることにより、上述した目的を達成するものである。

【0040】特に、相互接続構造の銅表面上の付着無機バリア膜の接着性を改良するために、この発明の方法は、少なくとも1つの銅の層を有する相互接続半導体構造を還元プラズマに暴露する工程と、還元プラズマに暴露された銅相互接続構造を炭素含有プラズマに暴露する工程と、還元プラズマと炭素含有プラズマに暴露された銅相互接続構造の上に無機バリア膜を形成する工程とを含む。この場合、銅相互接続構造上に形成される無機バリア膜の接着性が増大するように、銅相互接続構造を還元プラズマと炭素含有プラズマとにそれぞれ暴露する工程の条件が決定される。

【0041】還元プラズマに暴露する工程は、約1~約3600秒の期間、約20℃~約600℃の温度の条件で行われる。約5~約30秒の期間、約360℃~約450℃の温度の条件で行われる。また、約133mP。2660Paの圧力、約50W~約10,000Wの電力、および約1ml/min~約10,000ml/minのガス流量の条件で行われる。好ましくは、約266Pa~約1064Paの圧力,約150W~約400Wの電力、約100ml/min~約2000ml/minのガス流量の条件で、プラズマ励起化学気相成長法により行われる。

【0042】炭素含有プラズマに暴露する工程は、約1 ~約3600秒の期間、約20℃~約600℃の温度の 条件で行われる。約5~約30秒の期間、約360℃~約450℃の温度の条件で行われる。また、約133m Pa~約2660Paの圧力、約50W~約10,000 0Wの電力、および約1ml/min~約10,000 ml/minのガス流量の条件で行われる。好ましくは、約266Pa~約1064Paの圧力,約150W~約400Wの電力、約100ml/min~約2000ml/minのガス流量の条件で、プラズマ励起化学 気相成長法により行われる。

【0043】また、無機バリア膜上の絶縁膜の接着性を 改良するために、この発明の方法は、無機バリア膜を酸 素含有プラズマに暴露する工程と、酸素含有プラズマに 暴露された後の無機バリア膜の上に、絶縁膜を形成する 工程とを含む。この場合、無機バリア膜上に形成される 絶縁膜の密着性が増大するように、無機バリア膜を酸素 含有プラズマに暴露する工程の条件が決定される。

【0044】酸素含有プラズマに暴露する工程は、約1~約3600秒の期間、約20℃~約600℃の温度の条件で行われる。約5~約30秒の期間、約360℃~約450℃の温度の条件で行われる。また、約133mPa~約2660Paの圧力、約50W~約10,0000Wの電力、および約1ml/min~約10,000ml/minのガス流量の条件で行われる。好ましくは、約266Pa~約1064Paの圧力、約150W~約400Wの電力、約100ml/min~約2000ml/minのガス流量の条件で、プラズマ励起化学気相成長法により行われる。

【0045】この発明の方法では、還元プラズマ暴露工程は、 $H_2$ , $N_2$ , $NH_3$ , He, Ne, Ar, Kr, Xe のような希ガス、およびそれらの混合物からなる群から選ばれた、少なくとも1種の非酸化ガスを含むプラズマ内で行われる。酸化雰囲気は、相互接続構造内に存在する銅を酸化させ、銅界面の窒化物を劣化させるので、酸化雰囲気がこの発明から除外されることが分かる。

【0046】また、炭素含有プラズマ暴露工程は、 $CH_4$ ,  $C_2H_6$ 等の炭化水素 , 希ガス,およびそれらの混合物からなる群から選ばれた、少なくとも1種の炭素含有ガスを含むプラズマ内で行われる。

【0047】また、無機バリア膜を酸素含有プラズマに 暴露する工程は、 $O_2$  ,  $CO_2$  ,  $CO_3$  ,  $N_2O_4$  , 希ガス, およびそれらの混合物からなる群から選ばれた、少なくとも1種の酸化ガスを含むプラズマ内で行われる。

【0048】無機バリア膜は、例えば、SiCまたは水素化SiCからなり、例えば、化学気相成長法、低圧化学気相成長法、プラズマ励起化学気相成長法および高密度プラズマ化学気相成長法からなる群から選ばれたいずれかの付着処理法を用いて、炭素含有プラズマに暴露後大気雰囲気に暴露することなく形成される。

【0049】また、絶縁膜は、例えば、 $SiO_2$ , フッ化 $SiO_2$  またはSiOCであり、例えば、化学気相成

長法、低圧化学気相成長法、プラズマ励起化学気相成長 法、および高密度プラズマ化学気相成長法からなる群か ら選ばれたいずれかの付着処理法を用いて、酸素含有プ ラズマに暴露後大気雰囲気に暴露することなく形成され る。

【0050】また、銅の層は、例えばトレンチの内部に 形成される。

【0051】この発明において意図される適切な相互接続構造は、平板キャパシタと、クラウン・キャパシタと、スタック・キャパシタと、他の同様なキャパシタとを有するメモリセル・キャパシタ、シングルおよびデュアル・ダマシン構造、複数のバイアおよび金属線を有する多層配線レベル、および他の同様の相互接続構造を含むが、これらに限られるものではない。

#### [0052]

【発明の実施の形態】相互接続半導体構造に存在する銅表面上の付着無機バリア膜の接着性を改良する方法であるこの発明を、図1を参照してより詳細に説明する。この発明は、デュアル・ダマシン構造のみを説明するが、銅メタラジを有し、保護バリアまたはエッチング停止層として、例えばSiCまたは水素化SiCの付着無機バリア膜を用いるすべての相互接続半導体構造に適用できる。

【0053】図1は、この発明の方法を適用できる典型的なデュアル・ダマシン構造を示す。特に、このデュアル・ダマシン構造は、下部相互接続レベル1および上部相互接続レベル2を有している。下部相互接続レベル1および上部相互接続レベル2は、バイア領域3,4、および金属線または配線領域5,6を有している。下部相互接続レベル1は、開口またはトレンチ(銅9で充填1とで充っている。下部相互接続レベル1の上部には、上部相互接続レベル2があり、この上部相互接続レベル2は、下部相互接続レベル1の動配線につながるトレンチ領域を持つ絶縁膜8を有している。上部相互接続レベル2のトレンチ領域は、銅10で充填されている。各相互接続レベル1,2の上面には、RIE停止層、保護バリア膜またはそれら両方として役立つ無機バリア膜11,12が設けられている。

【0054】図1に示されるデュアル・ダマシン構造は、バリア膜11,12を形成する前後に、相互接続構造にこの発明の方法(後に、より詳細に説明される)を適用することを除いて、周知の典型的なダマシン処理工程を用いて作製される。

【0055】絶縁膜7, 8は、同一または異なる、絶縁性の材料とすることができる。適切な絶縁膜はSi  $O_2$ , 7ッ化Si  $O_2$ , Si OCからなる絶縁膜、および他の同様な絶縁膜化合物を含むが、これらに限られるものではない。無機バリア膜11, 12は、バイアのためのRIE停止層として役立ち、あるいは構造の最外層として存在するときには、保護バリア層として役立つ無機

材料である。無機バリア膜11,12のための適切な材料は、SiCおよび水素化SiCを含むが、これらに限られるものではない。また、選択的なRIE停止層を、金属線または配線領域5,6とバイア3,4との間に挿入することもできる(この実施例では、図示されていない)。

【0056】無機バリア膜11,12は、通常の気相成長方法を用いて形成される。通常の気相成長方法は、化学気相成長法,低圧化学気相成長法,高圧化学気相成長法,高医化学気相成長法,高密度プラズマ化学気相成長法,プラズマ励起化学気相成長法,および他の同様の気相成長法を含むが、これらに限られるものではない。これらの付着方法のうち、プラズマ励起化学気相成長法(PECVD)および高密度プラズマ化学気相成長法(HDPCVD)は、無機バリア膜を付着する好適な方法である。

【0057】この発明の銅相互接続構造と従来技術の銅相互接続構造とを作製することにおいての相違は、無機バリア膜11,12を付着する前に、銅相互接続構造を、以下に定義される条件下で還元プラズマに暴露し、その後炭素含有プラズマに暴露すること、ならびに無機バリア膜11,12を付着した後に酸素含有プラズマに暴露することである。

【0058】この発明において用いられる還元プラズマは、非酸化の、すなわち酸素原子を含まないプラズマ雰囲気である。この発明において用いられる適切な還元プラズマは、 $H_2$ ,  $N_2$ ,  $NH_3$ , および希ガスを含むが、これらに限られるものではない。また、 $N_2$ および $H_2$ のような、これらの還元プラズマの2種以上の組み合わせも、用いることが可能である。これらの還元プラズマのうち、 $H_2$ および $NH_3$ は、この発明においては非常に好適である。

【0059】また、この発明において用いられる適切な 炭素含有プラズマは、 $CH_4$ ,  $C_2H_6$ 等の炭化水素およ び希ガスを含むが、これらに限られるものではない。ま た、 $CH_4$ および $C_2H_6$ のような、これらの炭素含有プ ラズマの2種以上の組み合わせも、用いることができ る。

【0060】還元プラズマ暴露工程は、従来例の還元プラズマ暴露工程と同じ条件で行われる。すなわち、プラズマガスを発生できる通常のプラズマ付着装置で行われる。この発明の還元プラズマ暴露工程は、約1秒~約36000秒の期間,約200~約60000温度で行われる。また、36000秒より長い暴露時間であってもよい。さらに好ましくは、この発明の還元プラズマ暴露工程は、約5秒~約30秒の期間,約3600~~約40000温度で行われる。好ましくは、銅相互接続構造の加熱は、還元プラズマの存在下で行われる。

【0061】さらに、この発明の還元プラズマ暴露工程は、約133mPa(約1mTorr)〜約2660Pa(約20Torr)の圧力,約50W〜約10,00

OWの電力、および約1ml/min (sccm) 1~約10,000ml/min (sccm)のガス流量で行われる。厳密な条件は、無機バリア膜の形成に用いられる付着処理の種類による。

【0062】例えば、高密度プラズマ化学気相成長法 (HDPCVD) が使用される場合、この発明の暴露工程は、約399mPa (約3mTorr) ~約798mPa (約6mTorr) の圧力、約1500W~約3000Wの電力、および約10ml/min (sccm) ~約50ml/min (sccm) のガス流量で行われる。

【0063】一方、プラズマ励起化学気相成長法(PECVD)が用いられるとき、この発明の暴露工程は、約266Pa(約2Torr)~約1064Pa(約8Torr)の圧力、約150W~約400Wの電力、および約100ml/min(sccm)~約2000ml/min(sccm)のガス流量で行われる。

【0064】つぎに、この発明の炭素含有プラズマ暴露工程は、プラズマガスを発生できる通常のプラズマ付着装置で行われる。特に、この発明の炭素含有プラズマ暴露工程は、約1秒~約3600秒の期間,約20 $^{\circ}$ ~約600 $^{\circ}$ の温度で行われる。また、3600秒より長い暴露時間であってもよい。さらに好ましくは、この発明の炭素含有プラズマ暴露工程は、約5秒~約30秒の期間,約360 $^{\circ}$ ~約400 $^{\circ}$ 00温度で行われる。好ましくは、銅相互接続構造の加熱は、炭素含有プラズマの存在下で行われる。

【0065】さらに、この発明の炭素含有プラズマ暴露 工程は、約133mPa(約1mTorr)~約266 0Pa(約20Torr)の圧力,約50W~約10, 000Wの電力,および約1ml/min(sccm) ~約10,000ml/min(sccm)のガス流量 で行われる。厳密な条件は、無機バリア膜の形成に用い られる付着処理の種類による。

【0066】例えば、高密度プラズマ化学気相成長法 (HDPCVD) が使用される場合、この発明の暴露工程は、約399mPa (約3mTorr) ~約798mPa (約6mTorr) の圧力、約1500W~約3000Wの電力、および約10ml/min (sccm) ~約50ml/min (sccm) のガス流量で行われる。

【0067】一方、プラズマ励起化学気相成長法(PECVD)が用いられるとき、この発明の暴露工程は、約266Pa(約2Torr)~約1064Pa(約8Torr)の圧力、約150W~約400Wの電力、および約100ml/min(sccm)~約2000ml/min(sccm)のガス流量で行われる。

【0068】炭素含有プラズマ暴露工程直後に、真空状態を中断することなく、すなわち大気中に暴露することなく無機バリア膜11,12が、前述した付着方法のい

ずれかを用いて銅の上に形成される。この発明の方法、 還元プラズマ暴露工程および炭素含有プラズマ暴露工程 は、無機バリア膜が、今までに従来技術で得られたより も抵抗を増加させることなく、銅配線または銅バイアに 対する改良された接着性を有する銅相互接続構造を与え る。

【0069】したがって、接着性が、この発明の方法を用いて改良されるため、このように形成された銅相互接続構造は、化学機械研磨のような以降の処理工程の際に、従来技術の相互接続構造で通常直面する、あらゆる剥雕の問題を示さない。さらに、この発明の方法を用いて製造された相互接続構造は、それらの抵抗増加をほとんど示さない。

【0070】また、この発明において用いられる適切な酸素含有プラズマは、 $O_2$ 、 $CO_2$ 、CO, $N_2O$ 等の酸素含有ガスおよび希ガスを含むが、これらに限られるものではない。また、 $O_2$ および $CO_2$ のような、これらの酸素含有プラズマの2種以上の組み合わせも、用いることができる。

【0071】つぎに、この発明の酸素含有プラズマ暴露工程は、プラズマガスを発生できる通常のプラズマ付着装置で行われる。特に、この発明の酸素含有プラズマ暴露工程は、約1秒~約3600秒の期間,約20℃~約600℃の温度で行われる。また、3600秒より長い暴露時間であってもよい。さらに好ましくは、この発明の酸素含有プラズマ暴露工程は、約5秒~約30秒の期間,約360℃~約400℃の温度で行われる。好ましくは、銅相互接続構造の加熱は、酸素含有プラズマの存在下で行われる。

【0072】さらに、この発明の酸素含有プラズマ暴露 工程は、約133mPa(約1mTorr)~約266 0Pa(約20Torr)の圧力,約50W~約10, 000Wの電力,および約1ml/min(sccm) ~約10,000ml/min(sccm)のガス流量 で行われる。

【0073】酸素含有プラズマ暴露工程後に真空状態を継続して(大気中に暴露することなく)絶縁膜22を形成するか、もしくは大気雰囲気解放後に絶縁膜8を形成する。上記の2つの方法のどちらでも、同様の効果が得られる。この発明の方法、酸素含有プラズマ暴露工程は、絶縁膜8が、今までに従来技術で得られたよりも無機バリア膜11に対する改良された接着性を有する絶縁膜構造を与える。したがって、接着性がこの発明の方法を用いて改良されるため、このように形成された絶縁膜構造は、化学機械研磨のような以降の処理工程の際に、従来技術の絶縁膜構造で通常直面するあらゆる剥離の問題を示さない。

【0074】以下の実施例は、この発明の範囲を説明するものである。この実施例は、実施された発明だけを例示するために与えられているので、この発明は、以下の

実施例に限られるものではない。

【0075】この発明の方法を用いて得られる、無機気相成長バリア膜と銅配線との間の改良された接着性を説明するために、一連の実験を、 $SiO_2$ 内にダマシンにより作製された銅線を有する200mmのSiウエハ上で行った。特に、デュアル・ダマシン構造の銅配線上に水素化SiCを付着する前に、表面が、無処理(CE1),還元プラズマガス雰囲気内での処理(CE2),または還元プラズマガス雰囲気内での処理および炭素含有プラズマガス雰囲気内での処理にCE3)されたことを除いて、デュアル・ダマシン構造を、標準的なダマシン処理条件を用いて準備した。

【0076】そして、付着前の処理、SiC付着、金属間付着、およびデュアル・ダマシン銅配線/銅バイア作製の後に、各構造における銅配線に対する水素化SiCの密着力を周知の方法を用いて調査した。これら実験の結果は、図2のグラフに示されている。

【0077】図2において、密着力としてはCE3>C E2>CE1の結果が得られ、本発明により接着性が改 良されていることが明らかである。

【0078】前述の結果は、この発明の還元プラズマ暴露工程および炭素含有プラズマ暴露工程を用いることにより、銅に対するSiCバリア膜の改良された接着性を得ることができることを明確に示している。

【0079】還元プラズマ暴露工程により銅配線表面の酸化銅が還元され、さらに炭素含有プラズマ暴露工程により銅配線表面や絶縁膜表面のダングリングボンドがCで終端されることによりSiC膜との密着性が向上したと考えられる。

【0080】つぎに、この発明の方法を用いて得られる、無機気相成長バリア膜と絶縁膜との間の改良された接着性を説明するために、一連の実験を、 $SiO_2$ 内にダマシンにより作製された銅線を有する $200\,\mathrm{mm}$ のSiウエハ上で行った。特に、デュアル・ダマシン構造の水素化SiC上に絶縁膜を付着する前に、表面が、無処理(CE4),または酸素含有プラズマガス雰囲気内での処理(CE5)されたことを除いて、デュアル・ダマシン構造を、標準的なダマシン処理条件を用いて準備した。

【0081】そして、デュアル・ダマシン銅配線/銅バイア作製、付着前の処理、SiC付着、絶縁膜付着の後に各構造における水素化SiCに対する絶縁膜の密着力を周知の方法を用いて調査した。これら実験の結果は、図3のグラフに示されている。

【0082】図3において、密着力はCE5>CE4の 結果が得られ、本発明により接着性が改良されているこ とが明らかである。

【0083】前述の結果は、この発明の酸素含有プラズマ暴露工程を用いることにより、SiCバリア膜に対する絶縁膜の改良された接着性を得ることができることを

明確に示している。酸素含有プラズマ暴露工程によりSi C最表面層が酸化され、Si - O結合が主体であるSi  $O_2$  ,  $O_3$  ,  $O_4$   $O_5$   $O_5$   $O_6$   $O_7$   $O_8$   $O_8$  O

【0084】この発明を、この発明の好適な実施例に関して説明したが、形態および詳細における前述および他の変更を、この発明の主旨と範囲から逸脱することなく行うことができることは、当然である。

#### [0085]

【発明の効果】本発明では銅配線に対して還元プラズマ 暴露処理および炭素含有プラズマ暴露処理を行うことに より銅に対する無機バリア膜、例えばSiCバリア膜の 改良された接着性を得ることができる。

【0086】また、無機バリア膜、例えばSiCバリア 膜に酸素含有プラズマ暴露処理を行うことにより無機バ リア膜に対する絶縁膜の改良された接着性を得ることが できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を説明するためのデュアル・ダマシン構造の断面図である。

【図2】デュアル・ダマシン構造の銅配線上に水素化SiCを付着する前に、表面が、無処理の場合(CE

1)、表面が還元プラズマガス雰囲気内での処理がなされた場合(CE2)、表面が還元プラズマガス雰囲気内での処理および炭素含有プラズマガス雰囲気内での処理

がなされた場合 (CE3) の銅配線に対する水素化Si Cの密着力を示すグラフである。

【図3】デュアル・ダマシン構造の水素化SiC上に絶 縁膜を付着する前に、表面が、無処理の場合(CE

4)、酸素含有プラズマガス雰囲気内での処理がなされた場合(CE5)の水素化SiCに対する絶縁膜の密着力を示すグラフである。

【図4】従来例を説明するためのデュアル・ダマシン構造の断面図である。

## 【符号の説明】

1 下部相互接続レベル

2 上部相互接続レベル

3, 4 バイア領域

5,6 金属線または配線領域

7、8 絶縁膜

9,10 銅

11, 12 無機バリア膜

21 下部相互接続レベル

22 上部相互接続レベル

23,24 バイア領域

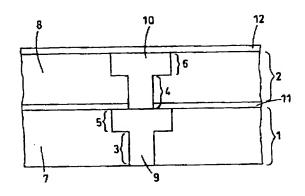
25, 26 金属線または配線領域

27,28 絶縁膜

29,30 銅

31,32 無機バリア膜

[図1]



1 下部相互接続レベル

2 上部相互揺録レベル

3.4 パイア領域

5,6 全国株または配線領域

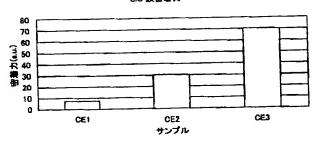
7,8 推議課

9, 10 📆

11, 12 景揚/卯ア膜

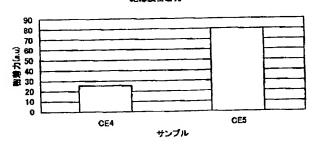
【図2】

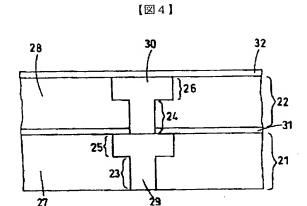
SiC 膜密着力



【図3】

绝缘膜密着力





## フロントページの続き

F ターム(参考) 4M104 BB04 DD22 DD75 DD86 EE08 EE12 EE14 GG13 GG19 HH09 HH15

5F033 HH11 JJ01 JJ11 KK11 MM01

MM02 QQ13 QQ25 QQ48 QQ92

QQ98 RR01 RR02 RR04 RR11

RR12 SS11 SS13 SS15 TT02

VV00 VV10 WW00 WW03 WW05

WW06 WW07 XX09 XX14

5F045 AA08 AB01 AB06 AB31 AB32 BB17 CB05 GH06 HA01 HA21